

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Bis(fluoralkyl)phosphoranen
und den korrespondierenden Säuren und Phosphaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 Mono(fluoralkyl)- oder Bis(fluoralkyl)phosphorsäuren, Mono(fluoralkyl)- oder
Bis(fluoralkyl)phosphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen.

Ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren zur Synthese von
Fluoralkylphosphoranen basiert auf der elektrochemischen Simons
10 Fluorierung (ECF) von Alkylphosphinen (N. Ignatyev, P. Satori, *J. of
Fluorine Chem.*, 103 (2000) 57-61; WO 00/21969) und eignet sich aufgrund
der hohen Ausbeuten insbesondere für die Synthese von
Tris(fluoralkyl)difluor-phosphoranen. Bei der elektrochemischen Fluorierung
von Dialkylphosphinen mit kurzen Alkylketten (mit weniger als C₄) ist die
15 Ausbeute der korrespondierenden perfluorierten Phosphorane deutlich
geringer.

Die Tris(fluoralkyl)difluor-phosphorane können als Ausgangsmaterialien für
die Synthese von verschiedenen Phosphaten (WO 98/15562, DE
20 196 41 138, EP 1 127 888) sowie einer neuen Tris(fluoralkyl)trifluor-
phosphorsäure (DE 101 30 940) genutzt werden. Diese Säure kann nicht
nur für die Synthese verschiedener Salze genutzt werden, sondern kann
auch in die korrespondierende Bis(fluoralkyl)-phosphinsäure hydrolysiert
werden (DE 102 169 97). Bis(fluoralkyl)-phosphin- und Fluoralkyl-
25 phosphonsäure sowie deren Salze können auch durch Hydrolyse von
Tris(fluoralkyl)difluor-phosphoranen erhalten werden (DE 102 169 95).

Ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren zur Herstellung von
Mono(perfluoralkyl)- und Bis(perfluoralkyl)fluor-phosphoranen ist ferner
30 eine Mehrstufenreaktion basierend auf der Reaktion zwischen Phosphor
und Perfluoralkylhalogeniden, die sehr teuer sind (T. Mahmood, J.M.

Shreeve, Inorg. Chem., 25 (1986) 3128). Diese Umsetzung benötigt häufig hohe Drücke und Temperaturen.

Trifluormethylphosphoran wird bei der Umsetzung von $(CF_3)_2Cd$ mit PF_5 oder PCl_5 gebildet (R. Eujen, R. Haiges, Z. Naturforsch., 53b (1998) 1455). Bevorzugt wird bei dieser Reaktion jedoch Tris(trifluormethyl)-phosphoran gebildet, während CF_3PF_4 und $(CF_3)_2PF_3$ in der Reaktionsmischung nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktion ist die Verwendung des instabilen donor-freien $(CF_3)_2Cd$, das in mehreren Schritten aus dem teureren CF_3I hergestellt werden muss.

Mono(pentafluorphenyl)- und Bis(pentafluorphenyl)fluor-phosphorane können in einer Mehrstufenreaktion hergestellt werden, bei der der erste Schritt eine Umsetzung von Pentafluorphenylmagnesiumbromid mit PCl_3 (M. Fild, O. Glemser, I. Hollenberg, Z. Naturforsch., 21b (1966) 920; D.D. Magnelly, G. Tesi, J.U. Lowe, W.E. McQuistion, Inorg. Chem., 5 (1966) 457; R.M.K. Deng, K.B. Dillon, W.S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 551) oder mit PBr_3 ist (A.H. Cowley, R.P. Pinnell, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4533; R. Ali, K.B. Dillon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 2593). Die erhaltene Mischung von Mono(pentafluorphenyl)- und Bis(pentafluorphenyl)chlor- bzw. -bromphosphin kann mittels fraktionierter Destillation aufgetrennt werden und durch Reaktion mit Cl_2 und anschließender Umsetzung mit AsF_3 oder SbF_3 werden die entsprechenden Fluorphosphorane gebildet (M. Fild, R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A) 1969, 840). Des Weiteren werden im Stand der Technik einige Synthesen von Mono(pentafluorethyl)- und Bis(pentafluorethyl)fluorphosphaten beschrieben, die aber alle auf sehr teuren Ausgangsmaterialien beruhen und daher wirtschaftlich nicht durchführbar sind (zum Beispiel N.V. Pavlenko, L.M. Ygupolskii, Zh. Org. Khim (russ.) 59 (1989) 528; S.S. Chan, C.J. Willis, Can. J. Chem. 46 (1968) 1237; J. Jander, D. Börner, U. Engelhardt, Liebigs Ann. Chem., 726 (1969) 19).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein technisches und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Mono(fluoralkyl)- und Bis(fluoralkyl)-phosphaten und deren korrespondierenden

5 Phosphorane anzugeben, das insbesondere gute Ausbeuten aufweist sowie einfacher und kostengünstiger ist als die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden

10 Merkmale des Hauptanspruchs und der nebengeordneten Ansprüche gelöst.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass Bis(fluoralkyl)-phosphin- oder Fluoralkyl-phosphonsäure oder deren Salze oder Derivate durch

15 einfache Umsetzung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (HF) die korrespondierenden Fluoralkyl-phosphorsäuren mit anschließender Salzbildung oder direkt die Fluoralkyl-phosphate in guten Ausbeuten bilden. Die Mono(fluoralkyl)- oder Bis(fluoralkyl)-phosphate können dann nachfolgend durch die Behandlung mit starken elektrophilen Reagenzien 20 oder starken Lewis-Säuren in die korrespondierenden Phosphorane überführt werden.

Mono(fluoralkyl)- und Bis(fluoralkyl)-phosphate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, bei denen der Phosphor neben der einen

25 oder den zwei Fluoralkylgruppen fünf bzw. vier Fluoratome trägt. Es handelt sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Mono- und Bis(fluoralkyl)- phosphaten daher um Mono(fluoralkyl)pentafluor- und Bis(fluoralkyl)tetrafluor-phosphate. Die korrespondierenden erfindungsgemäß hergestellten Phosphorane enthalten dementsprechend 30 vier bzw. drei Fluoratome, die direkt mit dem Phosphoratom verbunden sind. Fluoralkylgruppen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind

geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppen, die fluoriert sind und die keine, eine, zwei oder drei Doppelbindungen enthalten.

Fluorierte Alkylgruppen sind beispielsweise Difluormethyl, Trifluormethyl,
5 Pentafluorethyl, Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, Pentafluorbutyl,
Heptafluorbutyl, Nonafluorbutyl, C₅H₄F₇, C₅H₂F₉, C₅F₁₁, C₆H₄F₉, C₆H₂F₁₁,
C₆F₁₃, C₇H₄F₁₁, C₇H₂F₁₃, C₇F₁₅, C₈H₄F₁₃, C₈H₂F₁₅, C₈F₁₇, C₉H₄C₁₅, C₉H₂C₁₇,
C₉F₁₉, C₁₀H₄F₁₇, C₁₀H₂F₁₉, C₁₀F₂₁, C₁₁H₄F₁₉, C₁₁H₂F₂₁, C₁₁F₂₃, C₁₂H₄F₂₁,
10 C₁₂H₂F₂₃ oder C₁₂F₂₅. Perfluoralkylgruppe bedeutet, dass alle H-Atome der
Alkylgruppe, wie zuvor beschrieben, durch F-Atome ersetzt sind. Die
fluorierten Alkylgruppen können ferner ein, zwei oder drei Doppelbindungen
enthalten, beispielsweise entsprechend fluoriertes Allyl, 2- oder 3-Butenyl,
Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-Pentenyl, Hexenyl,
Heptenyl, Octenyl, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ bis -C₂₀H₃₉.
15 Fluoriert bedeutet, dass in einer Perfluoralkyl- oder
Perfluorcycloalkylgruppe 1 bis 4 Fluoratome durch Wasserstoffatome
ersetzt sind.
Unter Cycloalkylgruppen versteht man beispielsweise gesättigte oder
teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-
20 Atomen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl,
Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl,
Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl,
Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, die entsprechend
fluoriert sind und welche mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein
25 können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe und die mit C₁- bis C₆-
Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe fluoriert vorliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Mono- oder
Bis(fluoralkyl)-phosphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen
30 umfasst somit zumindest die Umsetzung von einer Bis(fluoralkyl)-
phosphinsäure oder einer (Fluoralkyl)phosphonsäure oder einem

korrespondierenden Derivat dieser Säuren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.

Die Herstellung der Bis(fluoralkyl)-phosphinsäuren und der (Fluoralkyl)phosphonsäuren sowie der korrespondierenden Derivate dieser Säuren kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch Hydrolyse von Tris(fluoralkyl)-phosphinoxiden, Tris-, Bis- oder Mono(fluoralkyl)-phosphoranen, Tris-, Bis- oder Mono(fluoralkyl)-phosphorsäuren oder Anhydriden oder Halogenanhydriden von Bis(fluoralkyl)-phosphinsäuren und (Fluoralkyl)phosphonsäuren (vgl. zum Beispiel DE 102 169 97 und DE 102 169 95) oder durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Alkoholen bzw. Alkoholaten oder Aminen hergestellt. Die Ester von Fluoralkylphosphonsäuren mit Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette können beispielsweise durch Umsetzung von Perfluorolefinen mit Trialkylphosphiten hergestellt werden (Knunjanz et al., Dokl. Akad. Nauk. SSR, 129 (1959) 576-577). Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei oder mehr Bis(fluoralkyl)-phosphinsäuren und/oder zwei oder mehr (Fluoralkyl)phosphonsäuren und/oder zwei oder mehr korrespondierenden Derivaten dieser Säuren verwendet werden. Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nur eine Bis(fluoralkyl)-phosphinsäure oder eine (Fluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat dieser Säuren umgesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Bis(fluoralkyl)-phosphinsäuren oder deren korrespondierende Derivate besitzen zwei Fluoralkylgruppen, wie zuvor beschrieben, die gleich oder verschieden sind. Bevorzugt werden Bis(fluoralkyl)phosphinsäuren oder deren korrespondierende Derivate mit jeweils gleichen Fluoralkylgruppen verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure oder eine (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat dieser

5 Säuren eingesetzt, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome enthalten und geradkettig oder verzweigt sind. Besonders bevorzugt sind Edukte, deren Perfluoralkylgruppen 1 bis 12 C-Atome besitzen, wie zuvor beschrieben. Ganz besonders bevorzugt ist Pentafluorethyl, Nonafluorbutyl oder Perfluoroprop-1-enyl.

10 Als bevorzugtes Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Salz mit einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metall-Kation eingesetzt. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Metallkationen sind ausgewählt

15 aus der Gruppe Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} oder Al^{3+} .

Alternativ wird als bevorzugtes Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure für das erfindungsgemäße Verfahren ein Salz mit einem ein- oder zweiwertigen organischen Kation eingesetzt.

20 Besonders bevorzugt sind organische Kationen, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten und/oder die cyclisch sind. Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten organischen Kationen sind ausgewählt aus der Gruppe Tetraalkylammonium, Tetraalkylphosphonium;

25 Triarylalkylphosphonium, Guanidinium, Pyrrolidinium, Pyridinium, Imidazolium, Piperazinium oder Hexamethylendiammonium.

Des Weiteren wird für das erfindungsgemäße Verfahren als Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure ein Salz mit einem Polykation eingesetzt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist dieses Polykation ein Polyammonium-Kation, beispielsweise protonierte

30 Polyethylenimine.

Als weiteres bevorzugtes Derivat sind für das erfindungsgemäße Verfahren die Ester der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure geeignet. Es entstehen zunächst die Mono(fluoralkyl)- oder Bis(fluoralkyl)-phosphorsäuren, die dann durch 5 Salzbildung in die entsprechenden Phosphate umgewandelt werden können. Verfahren zur Salzbildung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt, beispielsweise die Umsetzung der Phosphorsäure mit einem Chlorid, Bromid, Iodid, Methylsulfonat, Methylsulfat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Acetat, Trifluormethylcarboxylat, Trifluormethylsulfonat oder 10 Carbonat, bevorzugt mit einem Chlordin, Bromid, Methylsulfonat oder Trifluormethylsulfonat und einem der Kationen, wie zuvor beschrieben.

Als Reaktionsmedium eignet sich für das erfindungsgemäße Verfahren ein 15 übliches, dem Fachmann bekanntes polares Lösungsmittel. Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren auch ohne Lösungsmittel, d.h. in wasserfreiem Fluorwasserstoff durchgeführt werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird als polares Lösungsmittel besonders bevorzugt Dichlormethan, Diethylether, Diethylcarbonat, Dioxan oder eine Mischung davon verwendet, direkt nach der Umsetzung mit wasserfreiem HF können 20 auch die Lösungsmittel Wasser oder Alkohole verwendet werden.

Die Temperatur, bei der die Umsetzung erfindungsgemäß bevorzugt durchgeführt wird, liegt zwischen –20° C und 100° C. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei einer Temperatur von 0° C bis Raumtemperatur 25 durchgeführt.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine 4 bis 100-fache Menge von Fluorwasserstoff bezogen auf die molare Menge der Bis(fluoralkyl)-phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure oder des korrespondierenden Derivates dieser Säuren verwendet. Besonders bevorzugt ist eine 5- bis 25-fache molare 30 Menge an Fluorwasserstoff.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach der Umsetzung mit Fluorwasserstoff entstandene Mono- oder Bis(fluoralkyl)phosphat mit einem starken elektrophilen Reagenz oder 5 einer starken Lewissäure umgesetzt.

Die Auswahl eines geeigneten elektrophilen Reagenz oder einer Lewissäure bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Insbesondere bevorzugt wird elektrophiles Reagenz oder als Lewissäure 10 erfindungsgemäß $(CH_3)_3SiCl$, SO_2Cl_2 , SbF_5 , $AlCl_3$, VF_5 , $SbCl_5$, NbF_5 , AsF_5 , BiF_5 , AlF_3 , TaF_5 oder eine Mischung davon eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich vorteilhafterweise 15 um einen einstufigen Prozess, der kostengünstig und einfach durchzuführen ist. Darüber hinaus kann auf die Verwendung teurerer Reagenzien verzichtet werden; so kann beispielsweise HF anstelle von SF_4 und $AlCl_3$ statt $Cl_2 + SbF_3$ eingesetzt werden.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten 20 Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die 25 bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 30 20° C an einem Bruker Avance 300 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandkopf $^1H/BB$ mit Deuterium Lock gemessen. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: 1H : 300,13 MHz, ^{19}F : 282,41 MHz und ^{31}P :

121,49 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiele:

5

Beispiel 1:

5.364 g (17.4 mmol) Lithium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat in 15 cm³ trockenem Diethylether werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 8.0 g (400 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 zwei Stunden bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Die etherische Phase wird abgetrennt und dreimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen. Die etherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit ¹H und ¹⁹F NMR Spektroskopie untersucht, die die Bildung von 15 Tetrafluorbis(pentafluorethyl)-phosphorsäure als Komplex mit Diethylether bestätigen.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : -72.13 dm (¹J_{P,F} = 925 Hz; PF₄); -82.80 quinm (⁴J_{F,F} = 7.5 Hz; ³J_{P,F} = 2.4 Hz; 2CF₃); -119.06 d,quin,m (²J_{P,F} = 104 Hz; ³J_{F,F} = 9.2 Hz; 2CF₂).
20 ³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ in D₂O; Lösungsmittel: CD₃CN): -149.15 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 925 Hz; ²J_{P,F} = 104 Hz; ³J_{P,F} = 2.3 Hz.

Beispiel 2:

1.329 g (4.3 mmol) Lithium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat in 10.5 cm³ trockenem Diethylcarbonat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 2.0 g (100 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde bei 0° C gerührt und dann wird das Lösungsmittel im Vakuum von 1.3 Pa bei 70° C (Ölbad) entfernt. Der Rest wird mit ¹H und ¹⁹F NMR Spektroskopie untersucht, die die Bildung von 30 Tetrafluorbis(pentafluorethyl)phosphorsäure als Komplex mit Diethylcarbonat bestätigen.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : -72.44 d,m (¹J_{P,F} = 925 Hz; PF₄); -82.93 quin,m (⁴J_{F,F} = 7.2 Hz; 2CF₃); -119.11 d,quin,m (²J_{P,F} = 104 Hz; ³J_{F,F} = 9.2 Hz; 2CF₂).

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ in D₂O; Lösungsmittel: CD₃CN): -147.58

5 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 925 Hz; ²J_{P,F} = 104 Hz.

Beispiel 3:

10 3.779 g (11.11 mmol) Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinat in 20 cm³ trockenem Dioxan werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 5.0 g (249.9 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde bei 0° C gerührt und dann wird das Lösungsmittel im Vakuum von 1.3 Pa bei 50° C (Ölbad) entfernt. Der Rest, 4.146 g eines weißen festen Materials, wird mit ¹⁹F NMR Spektroskopie untersucht, die die Bildung von Kalium-tetrafluorobis(pentafluorethyl)phosphat bestätigt. Die 15 Ausbeute an K[(C₂F₅)₂PF₄] ist 97.2 %.

20 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : -71.70 d,m (¹J_{P,F} = 917 Hz; PF₄); -82.35 quinm (⁴J_{F,F} = 7.3 Hz; ³J_{P,F} = 2.4 Hz; 2CF₃); -119.28 d,quin,m (²J_{P,F} = 101 Hz; ³J_{F,F} = 9.1 Hz; ³J_{F,F} = 1.2 Hz; 2CF₂).

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ in D₂O; Lösungsmittel: CD₃CN): -150.40 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 917 Hz; ²J_{P,F} = 101 Hz; ³J_{P,F} = 2.4 Hz.

Beispiel 4:

25 1.048 g (2.43 mmol) Tetraethylammonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 2.5 g (124.9 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 1.028 g eines weißen festen Materials werden erhalten. ¹H und ¹⁹F NMR Spektroskopie bestätigen die Bildung von Tetraethylammonium-

tetrafluorobis(pentafluoreethyl)phosphat. Die Ausbeute an $[(C_2H_5)_4N][(C_2F_5)_2PF_4]$ ist 89.0 % (Schmelzpunkt 201-202° C).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : 5 -71.62 dm (PF₄); -82.30 quin,d,t (2CF₃); -119.06 d,quin,q (2CF₂); ¹J_{P,F} = 916 Hz; ²J_{P,F} = 101 Hz; ³J_{P,F} = 2.4 Hz; ³J_{F,F} = 9.2 Hz; ³J_{F,F} = 1.1 Hz; ⁴J_{F,F} = 7.4 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 1.21 t,m (4CH₃); 3.16 q (4CH₂); ³J_{H,H} = 7.3 Hz.

10 ³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄ in D₂O ; Lösungsmittel: CD₃CN) : -150.48 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 916 Hz; ²J_{P,F} = 101 Hz; ³J_{P,F} = 2.2 Hz.

Beispiel 5:

15 4.116 g (9.97 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(pentafluoreethyl)phosphinat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 5.0 g (250 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 4.208 g eines weißen festen Materials werden erhalten. ¹H, ³¹P und ¹⁹F NMR Spektroskopie bestätigen die Bildung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluorobis(pentafluoreethyl)phosphat. Die Ausbeute ist 92.0 % (Schmelzpunkt 60° C).

25 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : -71.40 d,m (¹J_{P,F} = 914 Hz; PF₄); -82.18 quin,d,t (⁴J_{F,F} = 7.4 Hz, ³J_{P,F} = 2.4 Hz, ³J_{F,F} = 1 Hz; 2CF₃); -118.80 d,quin,q (²J_{P,F} = 101 Hz, ³J_{F,F} = 9.1 Hz; 2CF₂).

30 ¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 1.47 t (³J_{H,H} = 7.3 Hz; CH₃); 3.82 s (CH₃); 4.17 q (CH₂); 7.32 d,d (³J_{H,H} = 2.3 Hz; ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz 1H); 7.37 d,d (1H); 8.38 brs (1H).

³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄ in D₂O ; Lösungsmittel: CD₃CN) : -150.36 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 914 Hz, ²J_{P,F} = 101 Hz.

Beispiel 6:

7.079 g (13.29 mmol) Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat werden mit einem Eisbad gekühlt und mit 5 10.0 g (500 mmol) Fluorwasserstoff (HF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei 0° C gerührt und dann in 20 cm³ Eiswasser geschüttet. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 cm³ Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 7.324 g eines weißen festen Materials werden 10 erhalten. ¹H, ³¹P und ¹⁹F NMR Spektroskopie bestätigen die Bildung von Tributylethylphosphonium-tetrafluorobis(pentafluorethyl)phosphat. Die Ausbeute ist 95.0 % (Schmelzpunkt 76° C).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : -71.40 d,m (¹J_{P,H} = 914 Hz; PF₄); -82.18 quin,d,t (⁴J_{F,F} = 7.2 Hz; ³J_{P,F} = 2.4 Hz; ³J_{F,F} = 1 Hz; 2CF₃); -118.80 d,quin,q (²J_{P,F} = 101 Hz; ³J_{F,F} = 8.9 Hz; 2CF₂).
15 ¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 0.96 t (3CH₃); 1.19 d,t (³J_{H,P} = 18.2 Hz; ³J_{H,H} = 7.6 Hz; CH₃); 1.39-1.59 m (12H); 1.92-2.16 m (8H).
³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄ in D₂O ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 34.77 20 m; -150.36 quin,quin,m; ¹J_{P,F} = 914Hz; ²J_{P,F} = 101 Hz.

Beispiel 7:

0.699 g (1.53 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(pentafluorethyl)tetrafluoro-phosphat und 0.290 g (2.17 mmol) 25 Aluminiumtrichlorid werden in einem Teflonkolben bei Raumtemperatur und unter trockener Stickstoffatmosphäre miteinander vermischt. Die Mischung wird zähflüssig und ein leichter Anstieg der Temperatur wird beobachtet. Nach zweistündigem Rühren wird der Kolben evakuiert (0.1 mbar) und das flüchtige Produkt wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage 30 gesammelt. 0.439 g Bis(pentafluorethyl)trifluor-phosphoran werden erhalten. Die Ausbeute ist 88 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) : -49.85 d,m ($^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 1143$ Hz; PF_4); -81.09 brs (2CF_3); -116.78 d,m ($^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 127$ Hz; 2CF_2).

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -39.05
5 q,quin,m $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 1143$ Hz; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 127$ Hz.

Beispiel 8:

0.883 g (1.53 mmol) Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)tetrafluoro-phosphat und 0.290 g (2.10 mmol)
10 Aluminiumtrichlorid werden in einem Teflonkolben bei Raumtemperatur und unter trockener Stickstoffatmosphäre miteinander vermischt. Die Mischung wird zähflüssig und ein leichter Anstieg der Temperatur wird beobachtet; nach 30 Minuten wird die Mischung fest. Der Kolben wird evakuiert (0.1 mbar) und erhitzt, bis die Mischung schmilzt (ca. 50°C) und das flüchtige
15 Produkt wird in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage gesammelt. 0.305 g Bis(pentafluorethyl)trifluor-phosphoran werden erhalten. Die Ausbeute ist 61 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) : -49.85 d,m ($^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 1143$ Hz; PF_4); -81.09 brs (2CF_3); -116.78 d,m ($^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 127$ Hz; 2CF_2).
20 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 in D_2O ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -39.05 q,quin,m $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 1143$ Hz; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 127$ Hz.

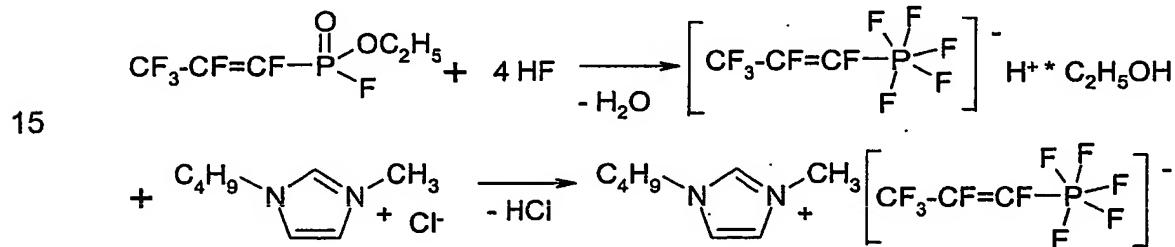
25 Beispiel 9:

1.35 g (6.228 mmol) Antimonpentafluorid werden in einem Teflonkolben vorgelegt und 2.40 g (4.164 mmol) Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)tetrafluoro-phosphat (hergestellt wie in Beispiel 6 beschrieben) werden unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem
30 Magnetrührer zugegeben. Die Mischung wird flüssig und für 30 Minuten auf 100°C erhitzt. Das flüchtige Produkte wird in einer Teflonfalle, die mit Trockeneis-Ethanol-Mischung gekühlt wird, kondensiert. Nach dem

Erwärmen der Kühlfalle auf Raumtemperatur werden 1.31 g des flüssigen Bis(pentafluorethyl)trifluor-phosphorans erhalten. Die Ausbeute an (C₂F₅)₂PF₃ ist 96.5 % bezogen auf das Tributylethylphosphonium-bis(pentafluorethyl)-tetrafluoro-phosphat. Die NMR-Daten stimmen mit 5 denen die für die Verbindung in Beispiel 8 erhalten wurde, überein.

Der Rückstand des Reaktionskolbens ist ein viskose Flüssigkeit – Tributylethylphosphonium-hexafluoroantimonat als Komplex mit überschüssigem SbF₅ (saure ionische Flüssigkeit): [(C₄H₉)₃(C₂H₅)P]⁺ SbF₆⁻ 10 0.50 SbF₅.

Beispiel 10:



20 1.023 g (51.15 mmol) Fluorwasserstoff (HF) werden mit einem Ethanolbad bis -20°C gekühlt und mit 0.934 g (3.86 mmol) Perfluoroprop-1-enyl-phosphonsäure-fluorid-ethylester versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei 0°C gerührt. Dann werden die Reaktionsmischung und 0.674 g (3.86 mmol) 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Chlorid in einem Teflonkolben bei -20°C 25 miteinander vermischt. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird der Kolben evakuiert und bei verminderter Druck von 13.33 Pa und einer Badtemperatur von 50°C für eine Stunde gehalten. 1.44 g 1-Butyl-3-methylimidazolium-perfluorprop-1-enyl-pentafluorophosphat werden erhalten. Die Ausbeute beträgt 94%.

30 ¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : -61.39 ddd (4F); ¹J_{F,P} = 784 Hz; ²J_{F,F} = 48 Hz; ³J_{F,F} = 14 Hz; -66.72 dd (3F, CF₃); ⁴J_{F,F} = 23 Hz, ³J_{F,F} = 11 Hz; -71.51 dquin (1F); ¹J_{F,P} = 731 Hz; ²J_{F,F} =

48 Hz; -145.2 ddq (1F); $^2J_{F,P} = 100$ Hz, $^3J_{F,F} = 132$ Hz; $^4J_{F,F} = 23$ Hz; -169.5 dm (1F); $^3J_{F,F} = 132$ Hz.

1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 0.93 t (3H, CH₃); $^3J_{H,H} =$ 7.4 Hz; 1.32 m (2H, CH₂); 1.80 m (2H, CH₂); 3.81 s (3H, CH₃); 4.11 t (2H,

5 CH₂); $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz; 7.32 m (1H, CH); 7.35 m (1H, CH); 8.42 br. s (1H, CH).

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: CD₃CN) : -149.2 dquindd;

$^1J_{P,F} = 783$ Hz, $^1J_{P,F} = 731$ Hz; $^2J_{P,F} = 102$ Hz; $^3J_{P,F} = 9$ Hz.

10 NMR-Spektren von Perfluorprop-1-enyl-pentafluorphosphorsäure:

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; Lösungsmittel HF, Lock-Lösungsmittel: CD₃CN-Film; -15°C) : -62.1 br.d (5F); $^1J_{P,F} = 684$ Hz; -67.73 dd (3F, CF₃); $^4J_{F,F} = 23$ Hz; $^3J_{F,F} = 11$ Hz; -149.3 ddq (1F); $^2J_{F,P} = 109$ Hz, $^3J_{F,F} = 133$ Hz; $^4J_{F,F} = 23$ Hz; -165.8 dm (1F); $^3J_{F,F} = 133$ Hz; $^2J_{F,F} = 10$ Hz; $^3J_{F,P} = 10$ Hz.

15 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: HF; Lock-Lösungsmittel: CD₃CN-Film; -15°C) : -147.6 br.s.

Beispiel 11:

1.2 g Fluorwasserstoff (HF) werden mit einem Eisbad gekühlt und 0.80 g

20 (2.5 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsaure methylester, (C₂F₅)₂P(O)OCH₃, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde bei 0° C gerührt. Der Überschuss von HF wird mittels Lüftung mit Stickstoff entfernt und der Rückstand im Vakuum von 1.3 Pa getrocknet. Man erhält 0.87 g Tetrafluorbis(pentafluorethyl)phosphorsäure, 25 H⁺[(C₂F₅)₂PF₄]⁻, als Komplex mit Methanol.

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lock: CD₃CN-Film) : -73.32 d,m ($^1J_{P,F} = 933$ Hz; PF₄); -83.97 m (2CF₃); -119.68 d,quin ($^2J_{P,F} = 107$ Hz; $^3J_{F,F} = 8.3$ Hz; 2CF₂).

30

1H NMR (Referenz: TMS ; Lock: CD₃CN-Film) : 2.86 br.s, 7.27 br.s.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 in D_2O ; Lock: CD_3CN -Film): -148.8
quin,quin; $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 932$ Hz; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 107$ Hz.

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mono(fluoralkyl)- oder Bis(fluoralkyl)phosphorsäure, Mono(fluoralkyl)- oder Bis(fluoralkyl)posphaten und deren korrespondierenden Phosphoranen umfassend zumindest die Umsetzung von einer Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder einer (Fluoralkyl)phosphonsäure oder einem korrespondierenden Derivat oder Salz dieser Säuren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder ein korrespondierendes Derivat eingesetzt wird, bei dem die zwei Fluoralkylgruppen gleich oder verschieden sind.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bis(Perfluoralkyl)phosphinsäure oder eine (Perfluoralkyl)phosphonsäure oder ein korrespondierendes Derivat dieser Säuren eingesetzt wird, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome enthalten und geradkettig oder verzweigt sind.
- 20 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure das Salz mit einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das ein-, zwei- oder dreiwertige Metallkation ausgewählt ist aus der Gruppe Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} oder Al^{3+} .

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure das Salz mit einem ein- oder zweiwertigen organischen Kation eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass das ein- oder zweiwertige organische Kation ausgewählt ist aus der Gruppe Tetraalkylammonium, Tetraalkylphosphonium, Triarylalkylphosphonium, Guanidinium, Pyrrolidinium, Pyridinium, Imidazolium, Piperazinium oder Hexamethylendiammonium.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure ein Ester der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Derivat der Bis(fluoralkyl)phosphinsäure oder der (Fluoralkyl)phosphonsäure das Salz mit einem Polykation eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polykation ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyammonium-Kationen.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem polaren Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von -20° C bis 100° C durchgeführt wird.

5

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit der 4 bis 100-fachen molaren Menge von Fluorwasserstoff durchgeführt wird.

10

14. Verfahren zur Herstellung von Phosphoranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Umsetzung mit Fluorwasserstoff das entstandene Mono- oder Bis(fluoralkyl)phosphat mit einem starken elektrophilen Reagenz oder einer starken Lewissäure umgesetzt wird.

15

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem elektrophilen Reagenz oder einer Lewissäure ausgewählt aus der Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, SO_2Cl_2 , SbF_5 , AlCl_3 , VF_5 , SbCl_5 , NbF_5 , AsF_5 , BiF_5 , AlF_3 und TaF_5 umgesetzt wird.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F9/535		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> IPC 7 C07F		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p> EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	<p>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</p> <p>A GB 734 187 A (MINI OF SUPPLY) 27 July 1955 (1955-07-27) example 1</p>	Relevant to claim No.
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>° Special categories of cited documents :</p> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed 		
<p>Date of the actual completion of the International search</p> <p>17 January 2005</p>		<p>Date of mailing of the International search report</p> <p>01/02/2005</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Richter, H</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/011940

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 734187	A 27-07-1955	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011940

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F9/535

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 734 187 A (MINI OF SUPPLY) 27. Juli 1955 (1955-07-27) Beispiel 1	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^b Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipieller oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

17. Januar 2005

01/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011940

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 734187	A 27-07-1955	KEINE	